

1

明 細 書

ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法

技術分野

本発明はポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法に関する。

本願は、2003年7月1日に出願された特願2003-189707号と2004年4月14日に出願された特願2004-119498号とに対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

最近、半導体素子の微細化はますます進み、例えばArFエキシマレーザー(193nm)を用いたリソグラフィプロセスの開発が精力的に進められている。ArFエキシマレーザー用の化学増幅型レジストのベース樹脂としては、ArFエキシマレーザーに対して透明性の高いものが好ましい。

例えば、エステル部にアダマンタン骨格のような多環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂が注目され、これまでに多数の提案がなされている(下記特許文献1～8など)。

特許文献1：特許2881969号公報

特許文献2：特開平5-346668号公報

特許文献3：特開平7-234511号公報

特許文献4：特開平9-73173号公報

特許文献5：特開平9-90637号公報

特許文献6：特開平10-161313号公報

特許文献7：特開平10-319595号公報

特許文献8：特開平11-12326号公報

ところで、リソグラフィプロセスに用いられるレジスト材料に要求される重要なパラメータに、焦点深度(DOF)と近接効果がある。

焦点深度は、露光焦点がずれても良好な解像度が得られる範囲のことであり、大きいほど好ましい。

2

近接効果は、形成されるレジストパターンの寸法および形状が、その近傍のパターンによって影響されてしまうことをいう。近接効果が大きくなるほど、マスクにおけるパターン寸法が同じである場合に、パターンが密な部位(ラインアンドスペース部)と、そうでない部位(孤立パターン部)とでは、形成されるパターンの寸法の差が大きくなってしまいう問題がある。このような寸法差を小さくする必要があり、換言すれば、近接効果を小さくすることが望まれている。

本発明は前記事情に鑑てなされたもので、焦点深度を低減させずに近接効果を低減させることができるレジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

発明の開示

本発明の第1の態様は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)と、有機溶剤(C)とを含むポジ型レジスト組成物であって、前記(A)成分が、(i)酸解離性溶解抑制基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)、(ii)前記構成単位(a1)に含まれる前記酸解離性溶解抑制基よりも解離しにくい酸解離性溶解抑制基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)、および(iii)ラクトン官能基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有するポジ型レジスト組成物である。

第2の態様は、第1の態様のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、PEB(露光後加熱)を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成するレジストパターン形成方法である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る実施の形態について、例を挙げて詳細に説明する。

[ポジ型レジスト組成物]

本発明のポジ型レジスト組成物は、下記構成単位(a1)、構成単位(a2)、および構成単位(a3)を有してなり、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大す

3

る樹脂成分 ((A)成分) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 ((B)成分) と、有機溶剤 ((C)成分) とを含有する。

前記ポジ型レジスト組成物にあっては、露光により前記 (B) 成分から発生した酸が作用することにより (A) 成分のアルカリ可溶性が増大するので、レジスト膜に対してマスクパターンを介して露光すると、露光部のアルカリ可溶性が増大し、アルカリ現像することによってレジストパターンを形成できる。

(A) 成分

・構成単位 (a 1) (a 2)

構成単位 (a 1) および構成単位 (a 2) はいずれも (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。(メタ) アクリル酸エステルとはアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの総称である。(メタ) アクリレートとは、メタクリレートとアクリレートの総称である。

構成単位 (a 1) および構成単位 (a 2) はいずれも酸解離性溶解抑制基を含み、構成単位 (a 2) に含まれる酸解離性溶解抑制基は、構成単位 (a 1) に含まれる酸解離性溶解抑制基よりも解離しにくい特性を有する。すなわち、(A) 成分には、解離しやすさ (酸解離性) が異なる 2 種類以上の酸解離性溶解抑制基が含まれている。

酸解離性溶解抑制基は、化学増幅型のポジ型レジスト組成物に用いたときに、露光前はポリマー全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光後は (B) 成分から発生した酸の作用により解離して、ポリマー全体をアルカリ可溶性へ変化させ得るものであればよい。前記酸解離性溶解抑制基の中から酸解離性が異なる 2 種を選択して用いることができる。

酸解離性溶解抑制基として、一般的には、(メタ) アクリル酸のカルボキシル基と環状又は鎖状の第 3 級アルキルエステルを形成するものが広く知られている。

透明性と耐エッチング性に優れる点から、脂肪族多環式基を含有する酸解離性溶解抑制基が好ましい。前記多環式基含有酸解離性溶解抑制基は、ArF エキシマレーザ用ポジ型レジスト組成物に好適である。

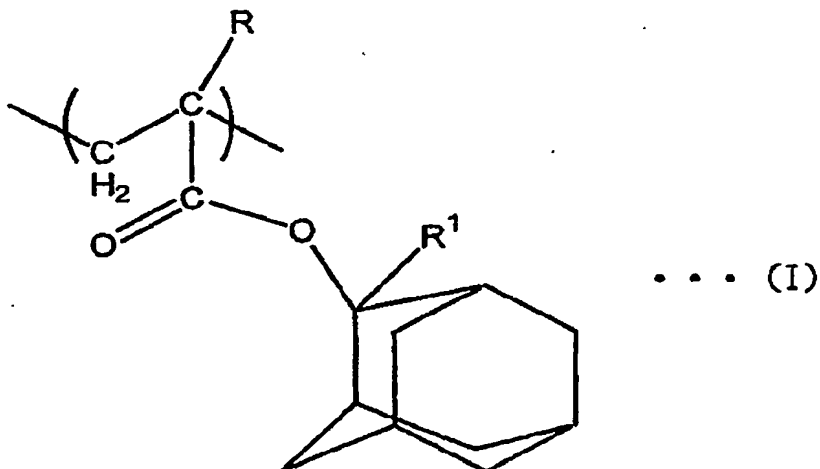
前記多環式基としては、ビスクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1個の水素原子を除いた基などを例示できる。

具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

この様な多環式基は、Ar Fエキシマレーザ用レジスト組成物用のポリマー（樹脂成分）において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。

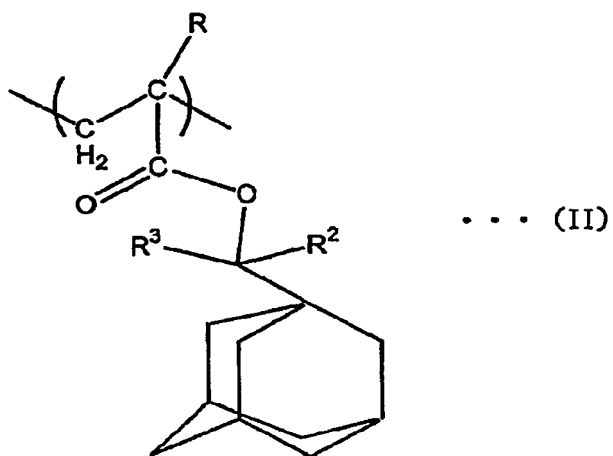
これらの多環式基の中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基が工業上好ましい。

具体的には、解離しやすい酸解離性溶解抑制基を含む構成単位（a 1）が、下記一般式（I）または（I I）から選択される少なくとも1種であると好ましく、解離しにくい酸解離性溶解抑制基を含む構成単位（a 2）が、下記一般式（I I I）または（I V）から選択される少なくとも1種であると好ましい。

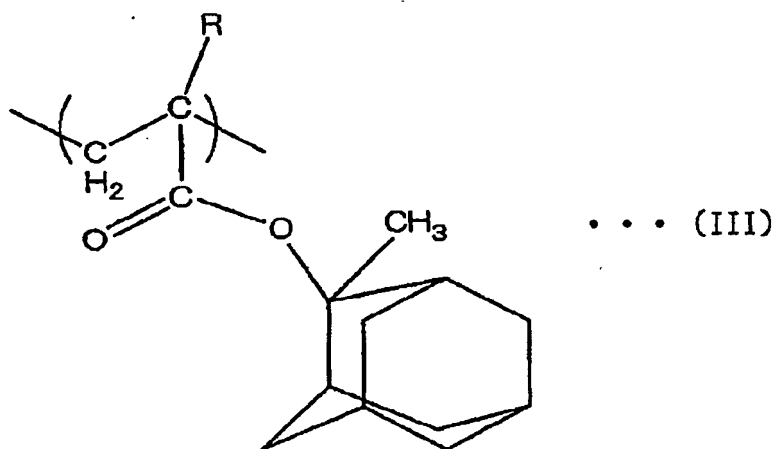


(式中、Rは水素原子またはメチル基、R¹は炭素数2以上の低級アルキル基である。)

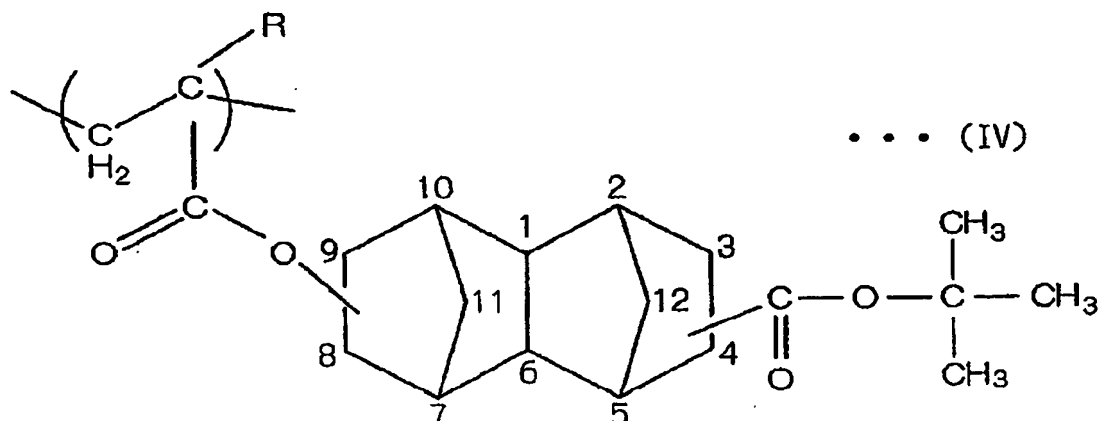
5



(式中、Rは水素原子またはメチル基、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、低級アルキル基である。)



(式中、Rは水素原子またはメチル基である)



(式中、Rは水素原子またはメチル基である)

前記一般式（I）で表される構成単位は、（メタ）アクリル酸構成単位に炭化水素基がエステル結合したものであって、（メタ）アクリレート構成単位のエステル部の酸素原子（-O-）に隣接するアダマンチル基の炭素原子に、直鎖または分岐鎖のアルキル基が結合することにより、このアダマンチル基の環骨格上に第3級アルキル基が形成されている。

式中、R¹としては、炭素数2～5の低級の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましく、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。中でも、工業的観点からエチル基が好ましい。

前記一般式 (I I) で表される構成単位は、前記一般式 (I) と同様に (メタ) アクリル酸構成単位に炭化水素基がエステル結合したものであって、この場合は、(メタ) アクリレート構成単位のエステル部の酸素原子 (—O—) に隣接する炭素原子が第 3 級アルキル基であり、前記アルキル基中にさらにアダマンチル基のような環骨格が存在する。

R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 5 の低級アルキル基であると好ましい。

具体的に、 R^2 、 R^3 としては、それぞれ独立して、炭素数1～5の低級の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペン

チル基、ネオペンチル基などが挙げられる。中でも、 R^2 、 R^3 が共にメチル基である場合が工業的に好ましい。

前記一般式 (I I I) で表される構成単位では、前記一般式 (I) で表される構成単位の R^1 がメチル基に置き換えられている。このような構成単位は、前記一般式 (I) で表される構成単位および前記一般式 (I I) で表される構成単位のいずれよりも酸解離性が低い。

前記一般式 (I V) で表される構成単位は、(メタ) アクリレート構成単位のエステルではなく、別のエステルの酸素原子 (—O—) に tert-ブチル基が結合しており、(メタ) アクリル酸エステル構成単位と前記別のエステルとがテトラシクロドデカニル基のような環骨格で連結されている。

式中、 $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ は、式中に示したテトラシクロドデカニル基の 3 又は 4 の位置に結合していてよいが、異性体として共に含まれるのでこれ以上は特定できない。

(メタ) アクリレート構成単位のカルボキシル基残基は、テトラシクロドデカニル基の 8 又は 9 の位置に結合していてよいが、上記と同様に、異性体として共に含まれるので特定できない。

これらの中でも、構成単位 (a 1) として一般式 (I) の単位を用い、構成単位 (a 2) として一般式 (III) の単位を用いる組み合わせが好ましく、それらは共重合体であってもよく、各単位を含む樹脂の混合物でもよい。

構成単位 (a 1) の割合は、前記構成単位 (a 1) と前記構成単位 (a 2) の合計に対して 40～90 モル%であることが好ましく、より好ましくは 50～85 モル%である。

40 モル%以上とすることにより、コントラストに優れ、高解像性となるし、90 モル%以下とすることにより、焦点深度に優れ、また近接効果の低減効果に優れる。

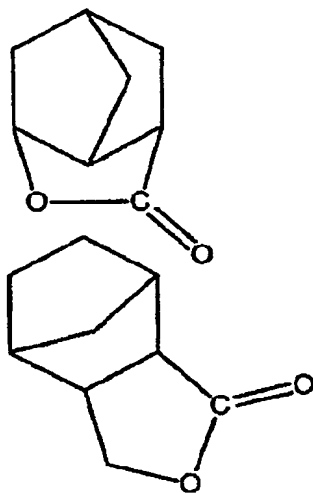
(A) 成分を構成する構成単位の合計に対して、構成単位 (a 1) と構成単位 (a 2) の合計が 30～60 モル%、好ましくは 40～55 モル%含まれていることが望ましい。下限値以上とすることにより、ポジ型レジスト組成物として用

いたときに、ポリマーの溶解性が酸の作用によって変化しやすくなる。上限値をこえると他の構成単位とのバランス等の点から不都合となるおそれがある。

・構成単位 (a 3)

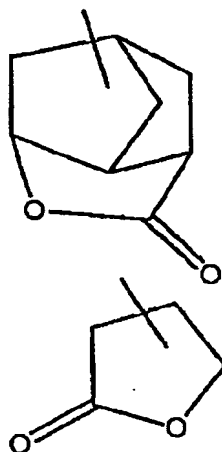
構成単位 (a 3) は、ラクトン官能基を含み、かつ (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。ラクトン官能基は、ポジ型レジスト組成物を構成したときに、レジスト膜と基板の密着性を高めたり、現像液との親水性を高める効果に寄与する。

ラクトン官能基の例としては、例えばラクトン含有単環式基としては、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基などが挙げられる。ラクトン含有多環式基としては、以下の構造式を有するラクトン含有ビスクロアルカンから水素原子を1つを除いた基などが挙げられる。

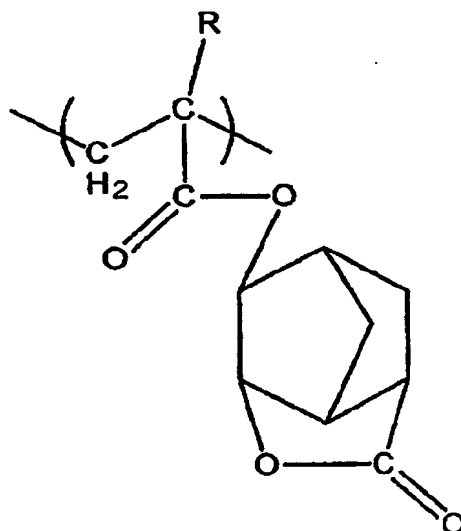


さらには、前記ラクトン含有単環又は多環式基が以下の一般式から選択される1種以上であると好ましい。

9



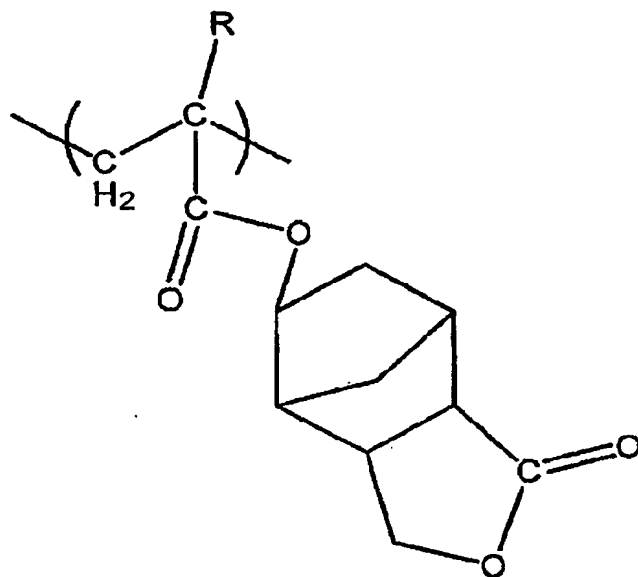
さらに具体的には、例えば以下の構造式で表される、ラクトン含有モノシクロアルキル基又はビスシクロアルキル基を含む（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。



... (i)

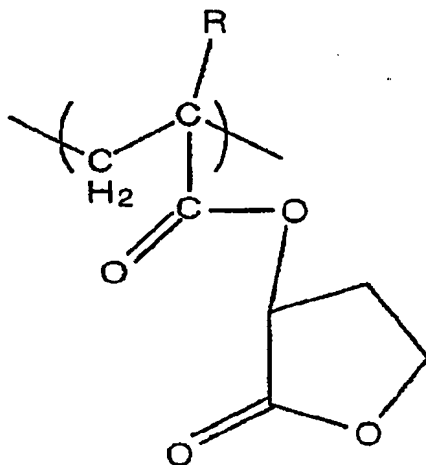
（式中、Rは上記の場合と同様である。）

10



... (ii)

(式中、Rは上記の場合と同様である。)



... (iii)

(式中、Rは上記の場合と同様である。)

これらの中でも、 α 炭素にエステル結合を有する(メタ)アクリル酸の γ -ブチロラクトンエステル又はノルボルナンラクトンエステルが、特に工業上入手しやすく好ましい。

11

構成単位 (a 3) は、(A) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、20～60モル%含まれていることが好ましく、30～50モル%含まれているとより好ましい。下限値より小さいと、解像性が低下し、上限値をこえるとレジスト溶剤に溶けにくくなるおそれがある。

・その他の構成単位

本発明における (A) 成分は、構成単位 (a 1) ないし (a 3) の他に、さらに他の構成単位を含むものであってもよい。

他の構成単位としては、水酸基を有する構成単位 (a 4) ; あるいは、構成単位 (a 1) ないし (a 4) 以外の構成単位 (a 5) 等が挙げられる。

・構成単位 (a 4)

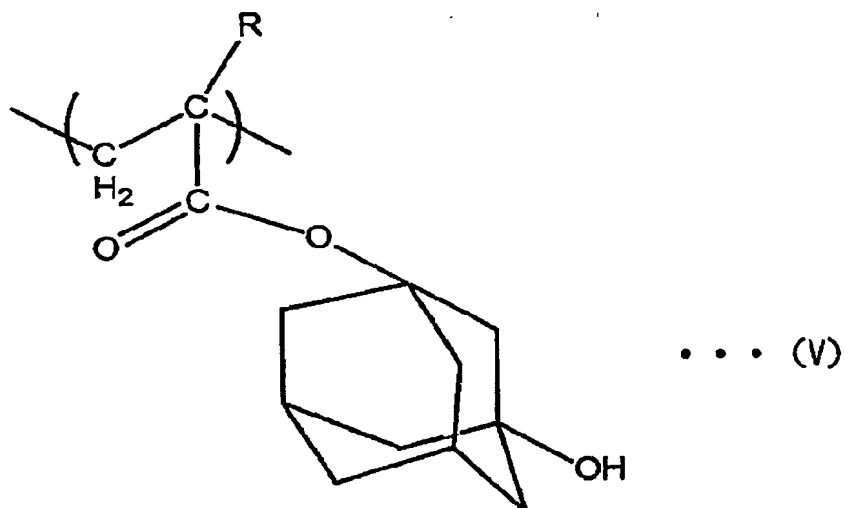
水酸基は極性基であるため、水酸基を有する構成単位 (a 4) を (A) 成分に含有させると、(A) 成分の、レジストパターンを形成する際に用いられるアルカリ現像液に対する親和性が高まる。そのため、ポジ型レジスト組成物用として用いた場合に、露光部におけるアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与するので好ましい。

構成単位 (a 4) としては、水酸基を含有し、かつ (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましく、例えば Ar F エキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。

また水酸基含有脂肪族多環式基を含み、かつ (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。前記多環式基としては、前記構成単位 (a 1) および (a 2) の説明において例示したものと同様の多数の多環式基から適宜選択して用いることができる。

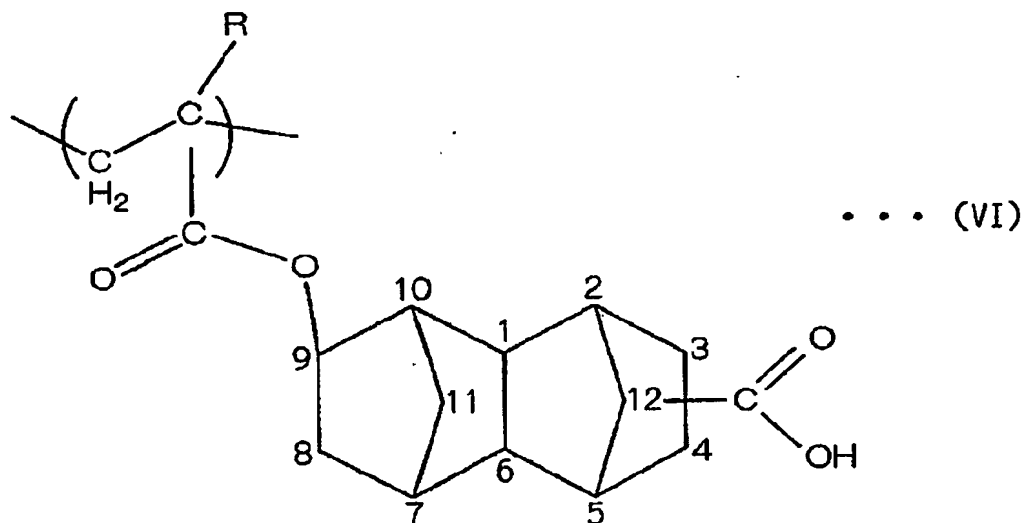
具体的に、構成単位 (a 4) としては、水酸基含有アダマンチル基 (水酸基の数は好ましくは1～3、さらに好ましくは1である。)、カルボキシル基含有テトラシクロデカニル基 (カルボキシル基の数は好ましくは1～3、さらに好ましくは1である。) を有するものが好ましく用いられる。

さらに具体的には、下記一般式（V）で表される構成単位を用いると、ポジ型レジスト組成物用として用いたときに、耐ドライエッチング性を上昇させ、パターン断面形状の垂直性を高める効果を有するため、好ましい。



（式中Rは水素原子又はメチル基である）

また、下記一般式（VI）で表される構成単位を用いると、ポジ型レジスト組成物用として用いたときに、耐ドライエッチング性を上昇させ、パターン断面形状の垂直性を高める効果を有するため、好ましい。



（式中Rは水素原子又はメチル基である）

一般式 (V I) において、 -COOH は、式中に示したテトラシクロデカニル基の 3 又は 4 の位置に結合してよいが、異性体として共に含まれるのでこれ以上は特定できない。一方、(メタ) アクリレート構成単位のカルボキシル基残基は、テトラシクロデカニル基の 8 又は 9 の位置に結合してよいが、上記と同様に、異性体として共に含まれるので特定できない。

構成単位 (a 4) は (A) 成分の必須成分ではないが、これを (A) 成分に含有させる際には、(A) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、5 ~ 50 モル%、好ましくは 10 ~ 40 モル% 含まれていると好ましい。下限値以上とすることにより、LER (ラインエッジラフネス) の向上効果が良好となり、上限値をこえると他の構成単位のバランスの点等からレジストパターン形状が劣化するおそれがある。

・ 構成単位 (a 5)

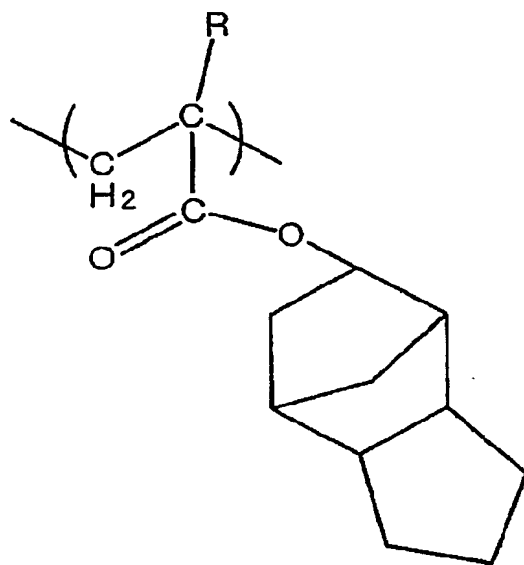
構成単位 (a 5) は、上述の構成単位 (a 1) ないし (a 4) に分類されない他の構成単位であれば特に限定するものではない。すなわち酸解離性溶解抑制基、ラクトン官能基、水酸基を含有しないものであればよい。例えば脂肪族多環式基を含み、かつ (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。この様な構成単位を用いると、ポジ型レジスト組成物用として用いたときに、孤立パターンからセミデンスパターン (ライン幅 1 に対してスペース幅が 1.2 ~ 2 のラインアンドスペースパターン) の解像性に優れ、好ましい。

前記多環式基は、例えば、前記の構成単位 (a 1) および (a 2) の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ARF ポジレジスト材料として従来から知られている多数のものから適宜選択して使用可能である。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基から選ばれる少なくとも 1 種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

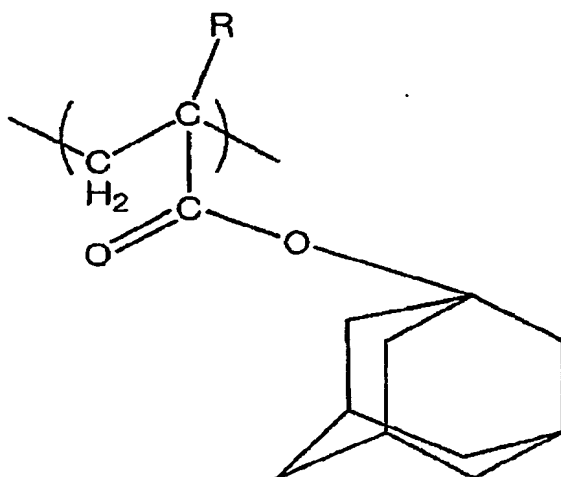
これら構成単位 (a 5) の例示を一般式 (VII) ~ (IX) に示す。

14



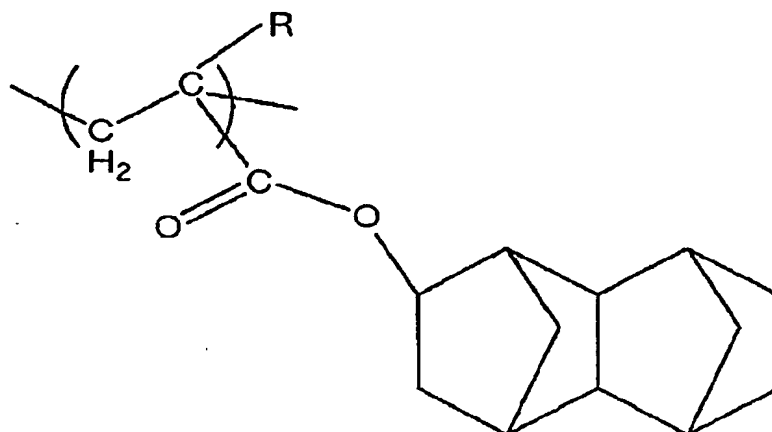
... (VII)

(式中Rは水素原子又はメチル基である)



... (VIII)

(式中Rは水素原子又はメチル基である)



... (IX)

(式中Rは水素原子又はメチル基である)

構成単位 (a 5) は (A) 成分の必須成分ではないが、これを (A) 成分に含有させる際には、(A) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、構成単位 (a 5) を 1 ~ 30 モル%、好ましくは 10 ~ 20 モル% 含有させると、孤立パターンからセミデンスパターンの解像性において良好な向上効果が得られるので好ましい。

・ (A) 成分の形態

(A) 成分には、構成成分 (a 1)、構成成分 (a 2)、および構成成分 (a 3) が含まれていればよく、その形態は特に限定されない。

前記 (A) 成分は、(イ) : 少なくとも構成単位 (a 1) と構成単位 (a 2) を有する共重合体 (A 1) を含むものであってもよいし、(ロ) : 少なくとも構成単位 (a 1) を有する重合体と、少なくとも構成単位 (a 2) を有する重合体との混合樹脂 (A 2) を含むものであってもよい。

(イ) : 前記共重合体 (A 1) は、構成単位 (a 1) と構成単位 (a 2) の他に、構成単位 (a 3) を有するものであってもよく、または、共重合体 (A 1) とは別に構成単位 (a 3) を有する重合体を調製し、これを共重合体 (A 1) と混合させてもよい。

特に、構成単位 (a 1) と構成単位 (a 2) と構成単位 (a 3) とが共重合されている方が、レジスト膜と基板との良好な密着性を得るうえで、より好ましい。

(ロ) : 前記混合樹脂 (A 2) において、構成単位 (a 1) を有する重合体および構成単位 (a 2) を有する重合体の少なくとも一方が、構成単位 (a 3) を有する共重合体であってもよい。特に、構成単位 (a 1) と構成単位 (a 3) を有する共重合体、および構成単位 (a 2) と構成単位 (a 3) を有する共重合体を用いる方が、レジスト膜と基板との良好な密着性を得るうえで、より好ましい。

(A) 成分に、構成単位 (a 4) および／または構成単位 (a 5) を含有させる場合、構成単位 (a 4) および／または (a 5) を他の構成単位と共重合させた形態で用いてもよく、または他の構成単位を有する重合体または共重合体とは別に、構成単位 (a 4) および／または (a 5) を有する重合体または共重合体を調製し、これらを混合してもよい。

これらの形態中でも、特に、構成単位 (a 1) , (a 2) , (a 3) 及び (a 4) 又は (a 5) の四元単位を含む場合、

- ・ (a 1) , (a 3) 及び (a 4) の三元共重合体、
- ・ (a 2) , (a 3) 及び (a 4) の三元共重合体、
- ・ (a 1) , (a 3) 及び (a 5) の三元共重合体、
- ・ (a 2) , (a 3) , 及び (a 5) の三元共重合体
- ・ (a 1) , (a 2) , (a 3) 及び (a 4) の四元共重合体、
- ・ (a 1) , (a 2) , (a 3) 及び (a 5) の四元共重合体、
- ・ (a 1) , (a 3) , (a 4) 及び (a 5) の四元共重合体、
- ・ (a 2) , (a 3) , (a 4) 及び (a 5) の四元共重合体等から、

単独又は適宜組み合わせで (A) 成分とすればよい。このような三元又は四元単位を含む場合は、安定して各単位の割合を有する共重合体を得られやすいことから、これらの共重合体やその混合物を用いることができる。

構成単位 (a 1) , (a 2) , (a 3) , (a 4) 及び (a 5) の五元単位を含む場合は、五元共重合体でもかまわないが、安定して同一の各単位の割合を有する共重合体を得られにくくなることから、混合樹脂とした方が有利である。その際には、前記した構成単位 (a 1) , (a 2) , (a 3) 及び (a 4) の四元

共重合体と (a 1), (a 2), (a 3) 及び (a 5) の四元共重合体の混合物、
(a 1), (a 3), (a 4) 及び (a 5) の四元共重合体と (a 2), (a 3),
(a 4) 及び (a 5) の四元共重合体の混合物等を用いることができる。

混合物とする際は、前記した (A) 成分中の各単位の割合となるように適宜混合すればよい。

(A) 成分の構成単位は、構成単位 (a 1)、(a 2) 及び (a 3) に対し構成単位 (a 4) 及び／又は (a 5) を用途等によって適宜選択して組み合わせて用いることができるが、さらに構成単位 (a 4) を含むものが好ましい。

構成単位 (a 4) を含む四元系の場合は、構成単位 (a 1) は全構成単位中 10～55モル%、好ましくは30～50モル%とし、構成単位 (a 2) は全構成単位中5～50モル%、好ましくは10～30モル%、(a 3) は全構成単位中20～60モル%、好ましくは30～50モル%、(a 4) は全構成単位中10～40モル%、好ましくは10～30モル%とすると、レジスト溶媒の溶解性の高い樹脂となり、また解像性に優れ好ましい。

さらに構成単位 (a 5) を含む五元系の場合は、前記四元系において、(a 5) の構成を全構成単位中1～30モル%、好ましくは2～20モル%とすると、上記特性を維持しつつ、孤立パターン、セミデンスパターンの解像性に優れ好ましい。

(A) 成分を構成する共重合体 (A 1)、または混合樹脂 (A 2) を構成する、重合体または共重合体の質量平均分子量は特に限定するものではないが5000～30000、さらに好ましくは7000～20000とされる。この範囲よりも大きいとレジスト溶剤への溶解性が悪くなり、小さいとレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

共重合体 (A 1) や混合樹脂 (A 2) を構成する重合体または共重合体は、相当する (メタ) アクリル酸エステルモノマーなどをアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) のようなラジカル重合開始剤を用いる公知のラジカル重合等により容易に製造することかできる。

前記構成単位 (a 1) ないし (a 5) に相当するモノマーは上市されており入手可能である。

(B) 成分

(B) 成分としては、従来化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

この酸発生剤の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩などを挙げることができる。特にフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましく、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするスルホニウム塩がより好ましい。

この(B)成分は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

その配合量は、(A)成分100質量部に対し、0.5~30質量部、好ましくは1~10質量部とされる。0.5質量部以上とすることにより、パターン形成が十分に行われる様になり、30質量部以下とすることにより均一な溶液が得られ、保存安定性が向上する傾向がある。

(C) 成分

ポジ型レジスト組成物は、前記(A)成分と前記(B)成分と、後述する任意の(D)成分を、好ましくは(C)成分に溶解させて製造することができる。ポジ型レジスト組成物の(C)成分の量は特に限定されず、例えば基板等の上に塗布可能なポジ型レジスト組成物が得られる濃度とされる。

(C) 成分としては、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来化学増幅型レジストの溶剤として公知の有機溶剤の中から任意のものを 1 種又は 2 種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2 種以上の混合溶剤として用いてもよい。

特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) と、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、乳酸エチル (EL)、γ-ブチロラクトン等のヒドロキシ基やラクトン官能基を有する極性溶剤との混合溶剤は、ポジ型レジスト組成物の保存安定性が向上するため、好ましい。

EL を配合する場合は、PGMEA : EL の質量比が 6 : 4 ~ 4 : 6 であると好ましい。

PGME を配合する場合は、PGMEA : PGME の質量比が 8 : 2 ないし 2 : 8、好ましくは 8 : 2 ないし 5 : 5 であると好ましい。

有機溶剤 (C) として、他には PGMEA 及び乳酸エチルの中から選ばれる少なくとも 1 種と γ-ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは 70 : 30 ~ 95 : 5 とされる。有機溶剤 (C) の使用量は特に限定されないが、基板等に塗布可能な濃度とされる。例えば、本発明ポジ型レジスト組成物を構成する固形分 (溶剤 (C) を取り

去ったとき固体として残る成分)を2~20質量%、更には3~15質量%の範囲で含む量が好ましい。

(D) 成分

ポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き安定性等の向上のために、さらに任意の(D)成分としてアミン、特に第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミンを含有させることができる。

ここで低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリー-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらのアミンは、(A)成分100質量部に対して通常0.01~2質量部の範囲で用いられる。

(E) 有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体

ポジ型レジスト組成物には、前記(D)成分と同様のレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の(E)成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含有させることができる。(D)成分と(E)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、

ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E) 成分は、(A) 成分 100 質量部当り 0.01～5 質量部の割合で用いられる。

ポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

このポジ型レジスト組成物は、波長 200 nm 以下の波長に対して透明性が高いので、特に ArF エキシマレーザー用のポジ型レジスト組成物として有用であるが、それより短波長の F2 レーザー、EUV (極紫外線)、VUV (真空紫外線)、電子線、X線、軟X線などの放射線に対しても有効である。

このポジ型レジスト組成物は、樹脂成分 (A) 中に、酸解離性が異なる 2 種以上の酸解離性溶解抑制基が含有されており、前記樹脂成分 (A) を含有するポジ型レジスト組成物によれば、焦点深度を低減させずに近接効果を低減させることができる。後述の実施例における孤立パターンを含む場合など、焦点深度を増大させるとともに近接効果を低減させることができる。

このポジ型レジスト組成物は、樹脂成分 (A) 中に、酸解離性が互いに異なる酸解離性溶解抑制基を有する前記構成単位 (a1) および (a2) に加えて、ラクトン官能基を有する構成単位 (a3) を含有するので、前記ラクトン官能基による親水性の向上効果が得られるほか、孤立パターンの焦点深度が向上するという利点を得られる。

[レジストパターン形成方法 (製造方法)]

本発明のレジストパターン形成方法は例えば以下の様に行うことができる。

すなわち、まずシリコンウェーハのような基板上に、上記ポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80～150℃の温度条件下、プレバークを40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、これに例えばArF露光装置な

どにより、A r Fエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、P E B（露光後加熱）を施す。

その後、これをアルカリ現像液、例えば0. 1～1 0質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理することにより、マスクパターンの形状が転写されたレジストパターンが得られる。

基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

P E Bを施す際の加熱温度は、（A）成分中に存在する、前記構成単位（a 1）に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲の下限值（以下P E Bmin という）以上で、かつ前記構成単位（a 2）に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲の下限值（以下P E Bmax という）未満の範囲内とすることが好ましい。

P E Bminにおいては、前記構成単位（a 1）に含まれる酸解離性溶解抑制基がほとんど解離するが、完全に解離するものではなく、またP E Bmaxにおいて前記構成単位（a 2）に含まれる酸解離性溶解抑制基はわずかに解離し、全く解離しないわけではない。

従って、『構成単位（a 1）に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する』とは1 0 0%解離を意味するものではない。『構成単位（a 2）に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲の下限值未満』にて、構成単位（a 2）に含まれる酸解離性溶解抑制基が0%解離を意味するものではない。

本発明は構成単位（a 1）と（a 2）を酸解離性溶解抑制基として含むものの、そのうち（a 1）をほとんど解離させ、（a 2）はわずかに解離させる必要があり、（a 1）単位の酸解離性溶解抑制基を1 0 0%解離させ、同時に（a 2）単位の酸解離性溶解抑制基まったく解離させないことにあるわけではない。

したがって、P E Bmin は約9 0～1 3 0℃であり、P E Bmax は1 1 0～1 4 0℃であるが、以上のことから、本発明方法における好ましいP E Bは約9 0～1 2 5℃、好ましくは9 0～1 2 0℃である。構成単位（a 1）に含まれる酸解離性溶解抑制基は、構成単位（a 2）に含まれる酸解離性溶解抑制基よりも解離し易く、したがって構成単位（a 1）に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する

温度範囲の下限值は、構成単位（a 2）に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲の下限值よりも低い。

化学増幅型のポジ型レジスト組成物にあっては、PEB時に酸解離性溶解抑制基の解離反応が行われ、前記解離反応の程度によってアルカリ可溶性が決まるので、前記温度範囲内で、現像処理後に形成されるレジストパターンのプロファイルが良好となるような加熱条件に設定することが好ましい。

PEB時の加熱温度が、構成単位（a 1）に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲の下限值よりも低いと、レジストのアルカリ可溶性が不足して良好に解像されず、構成単位（a 2）に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲の下限值よりも高すぎると、樹脂成分（A）中に、酸解離性が異なる2種以上の酸解離性溶解抑制基を含有させたことによる、焦点深度を低減させずに近接効果を低減させる効果、または焦点深度を増大させるとともに近接効果を低減させる効果が十分に得られない。

酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲は、前記酸解離性溶解抑制基の構造によって異なり、また構成単位（a 1）または（a 2）の酸解離性溶解抑制基以外の部分の構造によって異なるが、レジスト組成物である以上それぞれほぼ決まっている。

例えば、構成単位（a 1）に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲（以下、酸解離温度範囲ということもある）は、

前記一般式（I）のRが水素原子でR¹がエチル基である場合は90～120℃程度、

前記一般式（I）のRがメチル基でR¹がエチル基である場合は100～130℃程度、

前記一般式（II）のRが水素原子でR²及びR³がともにメチル基である場合は90～120℃程度、

前記一般式（II）のRがメチル基でR²及びR³がともにメチル基である場合は100～130℃程度である。

構成単位（a 2）に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲は、

前記一般式（III）のRが水素原子である場合は100～130℃程度、

24

前記一般式 (I I I) のRがメチル基である場合は110～140℃程度、
前記一般式 (I V) のRが水素原子である場合は100～130℃程度、
前記一般式 (I V) のRがメチル基である場合は110～140℃程度である。

実施例

以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。

実施例 1

以下の (A) ないし (D) 成分を混合、溶解してポジ型レジスト組成物を製造した。

(A) 成分：以下のモノマー

2-エチル-2-アダマンチルアクリレート 40モル% (構成単位 (a 1) に相当)、

2-メチル-2-アダマンチルアクリレート 10モル% (構成単位 (a 2) に相当)、

ノルボルナンラクトンアクリレート (以下Nラクトンという) 30モル% (構成単位 (a 3) に相当し、一般式 (i) において、Rは水素原子である単位を構成する)、

3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレート (以下ADOHという) 20モル% (構成単位 (a 4) に相当し、一般式 (V) において、Rは水素原子) を共重合させた共重合体 (質量平均分子量10000、分散度2.0) 100質量部

(B) 成分：トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンサルホネート 3.0質量部

(C) 成分：PGMEA 750質量部と、 γ -ブチロラクトン 30質量部との混合溶剤

(D) 成分：トリエタノールアミン 0.1質量部

ついで、このポジ型レジスト組成物をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で110℃、90秒間プレベーク (PAB処理) し、乾燥することにより、膜厚400nmのレジスト層を形成した。

ついで、ArF露光装置NSR-S302A（ニコン社製；NA（開口数）＝0.60， σ ＝0.75）により、ArFエキシマレーザー（193nm）を、ハーフトーンマスクパターンを介して選択的に照射した。

100℃、90秒間の条件でPEB処理し、2.38質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で、23℃の温度条件下で60秒間パドル現像し、その後20秒間水洗して乾燥してレジストパターンを形成した。

形成された幅140nmのコンタクトホールパターンは、パターン間隔を1：1.4としたDenseタイプと、パターン間隔を1：1.0としたIsoタイプとをそれぞれ形成した。

Denseにおける焦点深度（表ではDOFと記載する、以下同様）は400nmであり、Isoにおける焦点深度は300nmであった。

近接効果を評価するために、Isoにおける現像後のレジストパターン幅が140nmとなる露光量に固定したときの、Denseにおける現像後のパターン幅から140nmを減じた値（I/D寸法差）を求めたところ、18nmであった。前記I/D寸法差が小さいと近接効果が小さく好ましい。

これらの結果を下記表1にまとめて示す。

本実施例における共重合体を用いたレジストの好適なPEB温度は90～110℃である。

実施例2

実施例1において、（A）成分を変更したほかは、実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造した。（B）ないし（D）成分については実施例1と同じ組成とした。

（A）成分：

以下のモノマー

2-エチルー2-アダマンチルアクリレート 50モル％（構成単位（a1）に相当）、

Nラクトン 30モル％（構成単位（a3）に相当）、

26

ADOH 20モル% (構成単位 (a 4) に相当) を共重合させた第1の共重合体 (質量平均分子量10000、分散度2.0) 80質量部と、

以下のモノマー

2-メチル-2-アダマンチルアクリレート 50モル% (構成単位 (a 2) に相当) 、

Nラクトン 30モル% (構成単位 (a 3) に相当) 、

ADOH 20モル% (構成単位 (a 4) に相当) 、を共重合させた第2の共重合体 (質量平均分子量10000、分散度2.0) 20質量部とを混合した混合樹脂100質量部を (A) 成分とした。

得られたポジ型レジスト組成物を用いて、実施例1と同じ製造条件でコンタクトホールパターンを形成した。

Denseにおける焦点深度は400nmであり、Isoにおける焦点深度は300nmであった。またI/D寸法差は20nmであった。

これらの結果を下記表1にまとめて示す。

本実施例における共重合体を用いたレジストの好適なPEB温度は90～110℃である。

比較例1

実施例1において、(A)成分を変更したほかは、実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造した。(B)ないし(D)成分については実施例1と同じ組成とした。

(A)成分：

以下のモノマー

2-メチル-2-アダマンチルアクリレート 50モル% (構成単位 (a 2) に相当) 、

Nラクトン 30モル% (構成単位 (a 3) に相当) 、

ADOH (構成単位 (a 4) に相当) 20モル%、を共重合させた共重合体 (質量平均分子量10000、分散度2.0) 100質量部を (A) 成分とした。

得られたポジ型レジスト組成物を用いて、実施例 1 と同じ製造条件でレジストパターンを形成しようとしたが、D e n s e および I s o のいずれも解像しなかった。

比較例 2

比較例 1 において、P A B 処理温度を 1 3 0 °C に変更し、P E B 処理温度を 1 2 0 °C に変更した他は同様にしたところ、レジストパターンが形成された。

D e n s e における焦点深度は 3 0 0 n m であり、I s o における焦点深度は 1 0 0 n m であった。また I / D 寸法差は 2 6 n m であった。

これらの結果を下記表 1 にまとめて示す。

比較例 3

実施例 1 において、(A) 成分を変更したほかは、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造した。(B) ないし (D) 成分については実施例 1 と同じ組成とした。

(A) 成分：

以下のモノマー

2-エチル-2-アダマンチルアクリレート 50 モル% (構成単位 (a 1) に相当)、

N ラクトン 30 モル% (構成単位 (a 3) に相当)、

ADOH (構成単位 (a 4) に相当) 20 モル%、を共重合させた共重合体 (質量平均分子量 10000、分散度 2.0) 100 質量部を (A) 成分とした。

得られたポジ型レジスト組成物を用いて、実施例 1 と同じ製造条件でコンタクトホールパターンを形成した。

D e n s e における焦点深度は 4 0 0 n m であり、I s o における焦点深度は 2 0 0 n m であった。また I / D 寸法差は 3 0 n m であった。

これらの結果を下記表 1 にまとめて示す。

表 1

	PAB加熱温度/ PEB加熱温度	DOF (Dense)	DOF (Iso)	I/D 寸法差
実施例 1	110/100	400nm	300nm	18nm
実施例 2	110/100	400nm	300nm	20nm
比較例 1	110/100	解像しない	解像しない	
比較例 2	130/120	300nm	100nm	26nm
比較例 3	110/110	400nm	200nm	30nm

実施例 3

以下の (A) ないし (D) 成分を混合、溶解してポジ型レジスト組成物を製造した。

(A) 成分：以下のモノマー

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート 20モル% (構成単位 (a 1) に相当)、

2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート 15モル% (構成単位 (a 2) に相当)、

γ-ブチロラクトンアクリレート (以下 γ ラクトンという) 35モル% (構成単位 (a 3) に相当し、一般式 (iii) において、R は水素原子である単位を構成する)、

ADOH 15モル% (構成単位 (a 4) に相当)、

トリシクロデカニルメタクリレート (以下 TCD という) 15モル% (構成単位 (a 5) に相当し、一般式 (VII) において、R はメチル基である単位を構成する) を共重合させた共重合体 (質量平均分子量 10000、分散度 2.0) 100質量部

(B) 成分：トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 3.0 質量部

(C) 成分：PGMEA 750 質量部と、γ-ブチロラクトン 30 質量部との混合溶剤

(D) 成分：トリエタノールアミン 0.2 質量部

ついで、このポジ型レジスト組成物をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で110℃、90秒間プレベーク（PAB処理）し、乾燥することにより、膜厚300nmのレジスト層を形成した。

ついで、ArF露光装置NSR-S302A（ニコン社製；NA（開口数）＝0.60， σ ＝0.75）により、ArFエキシマレーザー（193nm）を、マスクパターンを介して選択的に照射した。

110℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で、23℃の温度条件下で60秒間パドル現像し、その後20秒間水洗して乾燥してレジストパターンを形成した。

形成された幅120nmのラインアンドスペースパターンは、パターン間隔を1：1としたDenseタイプと、パターン間隔を1：10としたIsoタイプとをそれぞれ形成した。

Denseにおける焦点深度は800nmであり、Isoにおける焦点深度は500nmであった。

近接効果を評価するために、Isoにおける現像後のレジストパターン幅が120nmとなる露光量に固定したときの、Denseにおける現像後のパターン幅から120nmを減じた値（I/D寸法差）を求めたところ、21nmであった。

これらの結果を下記表2にまとめて示す。

本実施例における共重合体を用いたレジストの好適なPEB温度は100～120℃である。

30

実施例 3 において、(A) 成分を変更するとともに、(B) 成分の配合量を 2 質量部に変更したほかは、実施例 3 と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造した。(C) および (D) 成分については実施例 3 と同じ組成とした。

(A) 成分：以下のモノマー

2-メチルー2-アダマンチルアクリレート 35モル% (構成単位 (a 2) に相当)、

γ ラクトン 35モル% (構成単位 (a 3) に相当)、

ADOH 15モル% (構成単位 (a 4) に相当)、

TCD 15モル% (構成単位 (a 5) に相当) を共重合させた共重合体 (質量平均分子量 10000、分散度 2.0) 100質量部

(B) 成分：トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 2.0質量部

得られたポジ型レジスト組成物を用いて、実施例 3 と同じ製造条件でレジストパターンを形成しようとしたが、Dense および Iso のいずれも解像せず、Dense においては T-トップが生じていた。

比較例 5

比較例 4 において、PAB 処理温度を 130℃に変更し、PEB 処理温度を 130℃に変更した他は同様にしたところ、レジストパターンが形成された。

Dense における焦点深度は 600nm であり、Iso における焦点深度は 400nm であった。また I/D 寸法差は 26nm であった。

これらの結果を下記表 2 にまとめて示す。

比較例 6

実施例 3 において、(A) 成分を変更するとともに、(B) 成分の配合量を 2 質量部に変更したほかは、実施例 3 と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造した。(C) および (D) 成分については実施例 3 と同じ組成とした。

(A) 成分：

以下のモノマー

31

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート 35モル% (構成単位 (a 1) に相当)、

γ ラクトン 35モル% (構成単位 (a 3) に相当)、

ADOH 15モル% (構成単位 (a 4) に相当)、

TCD 15モル% (構成単位 (a 5) に相当) を共重合させた共重合体 (質量平均分子量10000、分散度2.0) 100質量部

(B) 成分: トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 2.0質量部

得られたポジ型レジスト組成物を用いて、実施例3と同じ製造条件でラインアンドスペースパターンを形成した。

Denseにおける焦点深度は800nmであり、Isoにおける焦点深度は400nmであった。またI/D寸法差は36nmであった。

これらの結果を下記表2にまとめて示す。

表2

	PAB加熱温度/ PEB加熱温度	DOF (Dense)	DOF (Iso)	I/D 寸法差
実施例3	110/110	800nm	500nm	21nm
比較例4	110/110	解像しない	解像しない	
比較例5	130/130	600nm	400nm	26nm
比較例6	110/110	800nm	400nm	36nm

表1の結果より、実施例1, 2は比較例2, 3に比べて、焦点深度は同等または向上しており、近接効果の指標となるI/D寸法差は大幅に低減されていた。

表2の結果より、実施例3は比較例5, 6に比べて、焦点深度は同等または向上しており、近接効果の指標となるI/D寸法差は大幅に低減されていた。

産業上の利用の可能性

以上説明したように、本発明によれば、焦点深度を低減させずに近接効果を低減させることができるレジスト組成物およびレジストパターン形成方法が得られるから産業上極めて有用である。

請求の範囲

1. 酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）と、有機溶剤（C）とを含むポジ型レジスト組成物であって、

前記（A）成分が、

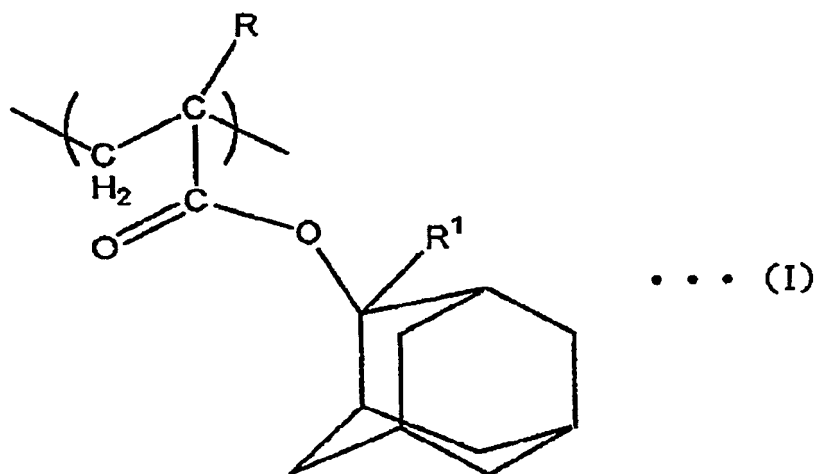
(i) 酸解離性溶解抑制基を含み、かつ（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（a 1）、

(ii) 前記構成単位（a 1）に含まれる前記酸解離性溶解抑制基よりも解離しにくい酸解離性溶解抑制基を含み、かつ（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（a 2）、および

(iii) ラクトン官能基を含み、かつ（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（a 3）を有するポジ型レジスト組成物。

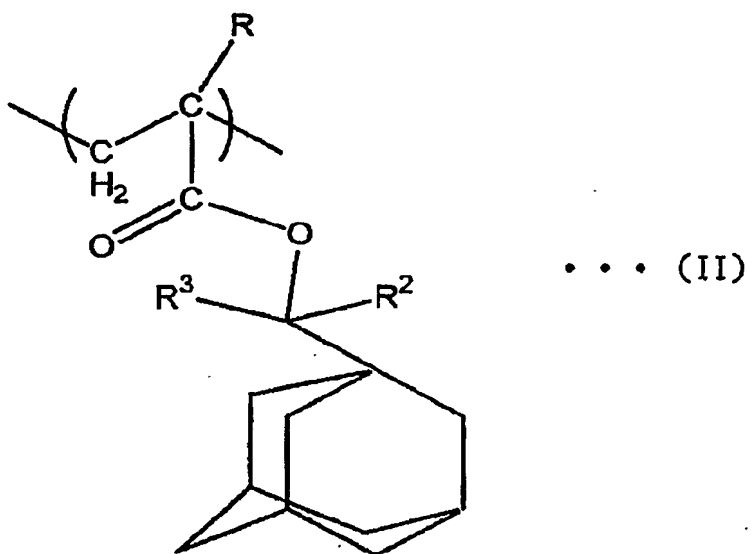
2. 前記構成単位（a 1）が、下記一般式（I）または（I I）から選択される少なくとも1種であり、

前記構成単位（a 2）が、下記一般式（I I I）または（I V）から選択される少なくとも1種である請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

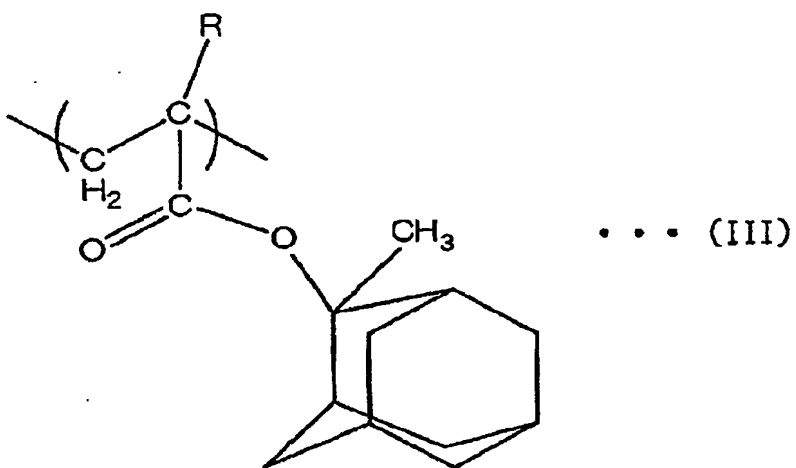


（式中、Rは水素原子またはメチル基、R¹は炭素数2以上の低級アルキル基である。）

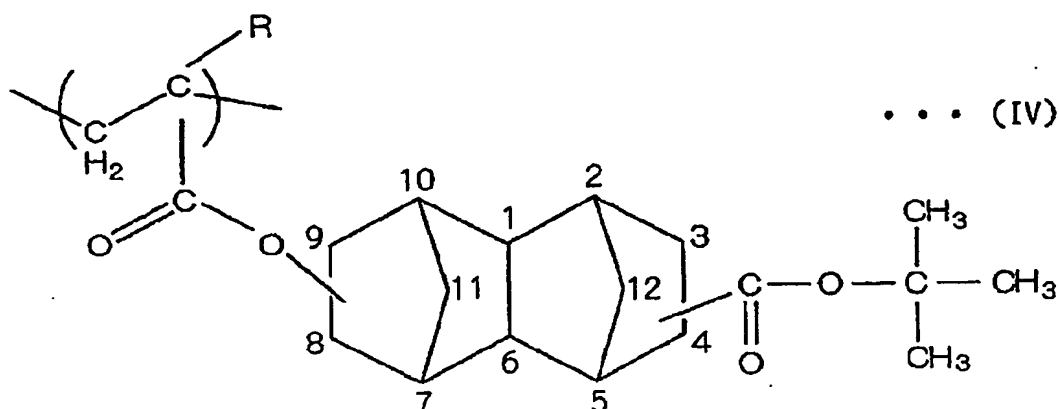
34



(式中、 R は水素原子またはメチル基、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、低級アルキル基である。)



(式中、 R は水素原子またはメチル基である)



(式中、Rは水素原子またはメチル基である)

3. 前記構成単位 (a 1) と前記構成単位 (a 2) の合計に対して構成単位 (a 1) が 40～90 モル%含まれている請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

4. 前記 (A) 成分を構成する構成単位の合計に対して、前記構成単位 (a 1) と前記構成単位 (a 2) の含有量の合計が 30～60 モル%である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

5. 前記 (A) 成分を構成する構成単位の合計に対して、前記構成単位 (a 3) が 20～60 モル%含まれている請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

6. 前記 (A) 成分が、少なくとも前記構成単位 (a 1) と前記構成単位 (a 2) を有する共重合体 (A 1) を含む請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

7. 前記共重合体 (A 1) が、さらに前記構成単位 (a 3) を有する共重合体である請求項 6 に記載のポジ型レジスト組成物。

8. 前記共重合体 (A 1) と、前記構成単位 (a 3) を有する重合体が混合されている請求項 6 に記載のポジ型レジスト組成物。

9. 前記(A)成分が、少なくとも前記構成単位(a 1)を有する重合体と、少なくとも前記構成単位(a 2)を有する重合体との混合樹脂(A 2)を含む請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

10. 前記構成単位(a 1)を有する重合体、および前記構成単位(a 2)を有する重合体の少なくとも一方が、前記構成単位(a 3)を有する共重合体である請求項9記載のポジ型レジスト組成物。

11. 前記構成単位(a 1)を有する重合体、および前記構成単位(a 2)を有する重合体の両方が、前記構成単位(a 3)を有する共重合体である請求項10記載のポジ型レジスト組成物。

12. 前記酸発生剤成分(B)が、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩である、請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

13. 請求項1に記載のポジ型レジスト組成物において、さらにアミン(D)を含むポジ型レジスト組成物。

14. 請求項1に記載のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、PEB(露光後加熱)を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成するレジストパターン形成方法。

15. 前記PEBを施す際の加熱温度を、前記構成単位(a 1)に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲の下限值以上で、かつ前記構成単位(a 2)に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲の下限值未満の範囲内とする請求項14記載のレジストパターン形成方法。

16. 前記PEBを施す際の加熱温度が90～125℃の範囲内とする請求項15記載のレジストパターン形成方法。